

51

Int. Cl.:

B 01 j

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 g - 11/84

10

11

Offenlegungsschrift 1495 451

21

Aktenzeichen:

P 14 95 451.9 (D 41637)

22

Anmeldetag:

27. Mai 1963

43

Offenlegungstag:

27. März 1969

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum:

14. Juni 1962

53

Land:

Großbritannien

51

Aktenzeichen:

22817

54

Bezeichnung:

Polymerisationskatalysatoren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Dunlop Rubber Company Ltd., London

Vertreter:

Zumstein, Dr. F.; Assmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E.;
Koenigsberger, Dr. R.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Pope, George Arthur, Birmingham, Warwickshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 15. 3. 1968

ORIGINAL INSPECTED

TELEFON: 228476
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHHECKKONTO: MÜNCHEN 91189
BANKKONTO:
BANKHAUS H. AUFHAUSER

8000 MÜNCHEN 2,
BRAUHAUSSTRASSE 4/II

Kr/N
2/2/1
D 3640

Dr. Expl.

Dunlop Rubber Company Limited, London/England
=====

Polymerisationskatalysatoren
=====

Die Erfindung betrifft Katalysatoren zur Verwendung bei der Polymerisation organischer Verbindungen sowie die Verwendung dieser Katalysatoren bei der Polymerisation.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von heterogenen Polymerisationskatalysatoren besteht darin, daß eine Aluminiumalkylverbindung mit einem chelatbildenden Mittel und Wasser umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit einer weiteren Menge einer Aluminiumalkylverbindung vermischt wird.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Polymerisation von organischen Epoxyden, das darin besteht, daß

909813/1409

mindestens ein organisches Epoxyd mit einem Katalysator, welcher, wie im vorstehenden Absatz beschrieben, hergestellt ist, kontaktiert wird.

Das Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren gemäß der Erfindung wird üblicherweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, beispielsweise eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes ausgeführt. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Cyclohexan, Benzol und Toluol. Durch Verwendung der, wie vorstehend angegeben, hergestellten Katalysatoren, werden polymere Epoxyde erhalten, die mindestens zum Teil aus stereoregulierten polymeren Materialien bestehen. Durch Verwendung des Katalysators wird auch eine höhere Ausbeute des polymeren Materials erzielt, als es bisher möglich war.

Es können irgendwelche Aluminiumalkylverbindungen zur Herstellung der Katalysatoren gemäß der Erfindung verwendet werden, und Beispiele derartiger Verbindungen sind die Trialkylaluminiumverbindungen, die Tricycloalkylaluminiumverbindungen, die Dialkylaluminiumhydride, die Monoalkylaluminiumdihydride, die Dialkylaluminiumhalogenide, die Monoalkylaluminiumdihalogenide, die Dialkylaluminiumalkoxyde, die Monoalkylaluminiumdialkoxyde, und Komplexe derartiger Verbindungen, beispielsweise Alkalialuminiumtetraalkyle, wie z.B. Lithiumaluminiumtetraalkyle. Vorzugsweise besteht die Aluminiumalkylverbindung aus einem Tri-

909813/1409

BAD ORIGINAL

alkylaluminium, wie z.B. Triäthylaluminium, jedoch können auch andere Verbindungen, in welchen die Alkylgruppe bis zu 8 Kohlenstoffatome enthält, in gleicher Weise verwendet werden.

Beispiele für chelatbildende Mittel, die mit der Aluminiumalkylverbindung umgesetzt werden können, sind Diketone, wie z.B. Acetylaceton, Trifluoracetylaceton, Dibenzoylmethan, Ketosäuren, wie z.B. Acetessigsäure, Ketoester, wie z.B. Acetessigsäureäthylester, Ketoaldehyde, wie z.B. Formylaceton, Hydroxyketone, wie z.B. Hydroxyäthylmethylketon, Hydroxyaceton, o-Hydroxyacetophenon, Hydroxyaldehyde, wie z.B. Salicylaldehyd, Hydroxyester, wie z.B. Glykoläthylester, 2-Hydroxyäthylacetat, Dicarbonsäuren sowie deren Ester, wie z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Monoester der Oxalsäure, Dialkohole, wie z.B. Malonaldehyd und Alkoxyssäuren. Andere chelatbildende Mittel, die zwei oder mehr chelatbildende Gruppen enthalten, können ebenfalls verwendet werden, und Beispiele dafür sind 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon und Bis-(1,3-diketone).

Die Menge des mit dem Aluminiumalkyl umgesetzten chelatbildenden Mittels, das zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendet wird, beträgt im allgemeinen 0,1 bis etwa 2 Mol je Mol Aluminiumalkyl, liegt jedoch vorzugsweise zwischen etwa 0,6 und 1,3 Mol je Mol Aluminiumalkyl. Die Menge des Wassers, welches mit dem zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendeten Aluminiumalkyl in Gegenwart des chelatbildenden Mittels umgesetzt wird, liegt üblicherweise zwischen etwa 0,1 bis 2,5 Mol je Mol Aluminiumalkyl, be-

909813/1409

ORIGINAL INSPECTED

trägt jedoch vorzugsweise zwischen etwa 1,5 bis 2,5 Mole je Mol Aluminiumalkyl.

Die Umsetzung zwischen dem Aluminiumalkyl und dem chelatbildenden Mittel und dem Wasser wird üblicherweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie bereits ausgeführt, durchgeführt, und nach Beendigung dieser Umsetzung, die gewöhnlich bei Raumtemperatur durchgeführt wird, wird eine weitere Menge des gleichen oder eines unterschiedlichen Aluminiumalkyls zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Üblicherweise kann die Menge der zusätzlichen Aluminiumalkylverbindung die gleiche wie sie ursprünglich mit dem Wasser und dem chelatbildenden Mittel umgesetzt wurde, sein, sie kann jedoch auch gewünschtenfalls unterschiedlich sein. Ein besonders wertvoller Katalysator wird erhalten, wenn das molare Verhältnis der Alkylaluminiumverbindung zu dem chelatbildenden Mittel und dem Wasser 1:1:2 beträgt, wenn eine weitere gleiche Menge Aluminiumalkyl nach der Beendigung der Umsetzung zu dem Reaktionsgemisch zugegeben wird. Der Katalysator stellt einen aus zwei Teilen bestehenden Katalysator dar, welcher aus einem festen Material und einer darüberstehenden Flüssigkeit besteht. Wenn der flüssige Teil des Katalysators allein als Katalysator verwendet wird, wird ein Polymeres oder Copolymeres in hoher Ausbeute erhalten, welches jedoch nur einen kleinen Anteil eines stereoregulierten Materials enthält, während, falls der feste Anteil allein als Katalysator verwendet wird, ein Polymeres oder Copolymeres in

909813/1409

ORIGINAL INSPECTED

niedriger Ausbeute in der gleichen Zeit erhalten wird, welches jedoch einen weit höheren Anteil stereoregulierten Materials enthält. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators, welcher aus dem flüssigen Anteil und dem festen Anteil zusammen besteht, ermöglicht es, ein Polymeres oder Copolymeres in hohen Ausbeuten in einer vertretbaren Zeit zu erhalten, das einen höheren Anteil der stereoregulierten Fraktion enthält, als wenn der flüssige Anteil allein verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind besonders wertvoll zur Polymerisation von organischen Epoxyden oder für die Bildung von Copolymeren dieser Epoxyde mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren. Beispiele für Epoxyde, die gemäß der Erfindung polymerisiert werden können, sind die Alkylenoxyde, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butenoxycyde, Isobutylenoxyd, substituierte Alkylenoxyde, wie z.B. Epichlorhydrin, cycloaliphatische Oxyde, wie z.B. Cyclohexenoxycyde, Vinylcyclohexenepoxyde, Epoxyäther, wie z.B. Alkylglycidyläther, und andere Epoxyde, wie z.B. Styroloxyd, α -Methylstyroloxyd und Butadienmono- und -dioxyde.

Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung des Katalysators ist besonders wertvoll für die Polymerisation von Propylenoxyd und für die Herstellung von Copolymeren desselben mit sol-

909813/1409

ORIGINAL INSPECTED

chen Verbindungen, wie Allylglycidyläther. Unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden Homopolymere von Propylenoxyd hergestellt, die 24 bis 30 % kristallines Material enthielten. Der Anteil des kristallinen Materials oder des stereoregulierten Polymeren wird berechnet, indem die Menge des Polymeren bestimmt wird, welche aus einer Lösung von 1 g des Polymeren in 100 ml Aceton bei 0°C ausfällt.

Der erhaltene Anteil an kristallinem Material oder stereoreguliertem Polymeren hängt von der Polymerisationstemperatur ab, und je niedriger diese Temperatur liegt, desto höher ist der Anteil. Jedoch verursacht eine Erniedrigung der Temperatur ebenfalls einen Abfall der Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion, und infolgedessen einen Abfall in der Ausbeute an Polymerem oder Copolymerem, die in einer gegebenen Zeit erhalten wird. Aus diesem Grund ist es bequem, die Polymerisation bei Raumtemperatur durchzuführen. Beispielsweise wurde das Copolymere aus Propylenoxyd und Allylglycidyläther nach 16 Stunden bei Raumtemperatur in 100%-iger Ausbeute erhalten, und es enthielt 14 bis 15 % kristallines Material, während das nach 16 Stunden bei 5°C erhaltene Copolymere in 60%-iger Ausbeute anfiel und 35 bis 40 % kristallines Material enthielt.

Die Polymerisation wird üblicherweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels für das ^{zu}polymerisierende Monomere durchgeführt, und geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise in den

909813/1409

ORIGINAL INSPECTED

aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln, wie z.B. Benzol und Toluol, vorhanden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

0,2 Mol Aluminiumtriäthyl wurden in 200 ml Benzol dispergiert und mit 0,2 Mol Acetylaceton und 0,4 Mol Wasser vermischt. Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur wurden weitere 0,2 Mol Aluminiumtriäthyl zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, wodurch ein Gemisch erhalten wurde, welches aus einem gelb-grünen kolloidal-ähnlichen Feststoff und einer blaßgelben Lösung bestand.

Zu der auf diese Weise hergestellten heterogenen Katalysatormischung wurden 198 ml Benzol, 70 g Propylenoxyd und 4,29 g Allylglycidyläther zugegeben. Nach 16-stündigem Stehen wurde ein Copolymeres erhalten, welches von dem Katalysator durch Waschen der Benzollösung des Polymeren mit n-Salzsäure isoliert wurde. Das Polymere wurde in einer Ausbeute von 100 % gewonnen. Das Copolymere hatte eine grundmolare Viskositätszahl von 9,78 und enthielt 14 bis 15 % einer stereoregulierten Fraktion.

Aus diesem Beispiel ergibt sich eindeutig, daß durch Verwendung

909813/1409

ORIGINAL INSPECTED

des gemäß der Erfindung hergestellten Katalysators ein Polymeres erhalten wird, und zwar in hohen Ausbeuten und mit einem Anteil eines stereoregulierten Polymeren.

Beispiel 2

In diesem Beispiel ist der Einfluß der Erniedrigung der Polymerisationstemperatur auf den Anteil des stereoregulierten Copolymeren geschildert.

Eine Katalysatormischung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, wobei jedoch Toluol als Lösungsmittel anstelle von Benzol verwendet wurde.

Zu der so erhaltenen Katalysatormischung wurden 198 ml Toluol zugegeben und die Temperatur der erhaltenen Mischung auf 5°C erniedrigt. 70 g Propylenoxyd und 4,29 g Allylglycidyläther wurden dann zugesetzt. Die Temperatur wurde bei 5°C während der Polymerisation gehalten, und nach 16 Stunden wurde das erhaltene Copolymere, wie in Beispiel 1 beschrieben, isoliert. Das Copolymere wurde in einer Ausbeute von 60 % erhalten, hatte eine grundmolare Viskositätszahl von 8,70 und enthielt 35 bis 40 % stereoregulierten Materials.

Diese Werte zeigen, daß eine weit höhere Ausbeute an stereoreguliertem Material erhalten wird, wenn die Temperatur, bei welcher die Polymerisation durchgeführt wird, erniedrigt wird.

809813/1409

ORIGINAL INSPECTED

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Verfahren zur Herstellung eines heterogenen Polymerisationskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aluminiumalkylverbindung mit einem chelatbildenden Mittel und Wasser umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit einer weiteren Menge einer Aluminiumalkylverbindung vermischt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Gegenwart eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes gebildet wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des mit der Aluminiumalkylverbindung umgesetzten chelatbildenden Mittels zwischen 0,1 und 2 Mol je Mol Aluminiumalkylverbindung beträgt.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des chelatbildenden Mittels zwischen 0,6 und 1,3 Mol je Mol Aluminiumalkylverbindung beträgt.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des mit der Aluminiumalkylverbindung in Gegenwart des chelatbildenden Mittels umgesetzten Wassers zwischen 0,1 und 2,5 Mol je Mol Aluminiumalkylverbindung beträgt.

909813/1409

BAD ORIGINAL

- 6.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Wassers zwischen 1,5 und 2,5 Mol je Mol Aluminiumalkylverbindung beträgt.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Aluminiumalkylverbindung, die mit dem Reaktionsprodukt vermischt wird, dieselbe ist wie die Menge der Aluminiumalkylverbindung, welche zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendet wurde.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendeten Aluminiumverbindung zu dem chelatbildenden Mittel und zum Wasser 1:1:2 beträgt.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumalkylverbindung, die mit dem Reaktionsprodukt vermischt wird, aus derselben Verbindung, wie sie zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendet wurde, besteht.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendete Aluminiumalkylverbindung aus einer Trialkylaluminiumverbindung besteht, worin jede Alkylgruppe bis zu 8 Kohlenstoffatome enthält.

BAD ORIGINAL

909813/1409

- 11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trialkylaluminiumverbindung aus Aluminiumtriäthyl besteht.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als chelatbildendes Mittel ein organisches Diketon verwendet wird.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Diketon Acetylaceton verwendet wird.
- 14.) Verfahren zur Polymerisation eines organischen Epoxydes, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein organisches Epoxyd mit einem heterogenen Polymerisationskatalysator kontaktiert wird, welcher durch Umsetzung einer Aluminiumalkylverbindung mit einem chelatbildenden Mittel und Wasser und durch Mischen des Reaktionsproduktes mit einer weiteren Menge einer Aluminiumalkylverbindung hergestellt wurde.
- 15.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsreaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels für das zu polymerisierende oder für die zu polymerisierenden Epoxyde durchgeführt wird.

- 16.) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff verwendet wird.
- 17.) Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
- 18.) Verfahren nach Anspruch 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendete Alkylaluminiumverbindung und die mit dem Reaktionsprodukt vermischte Alkylaluminiumverbindung aus derselben Verbindung bestehen.
- 19.) Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumalkylverbindung aus Aluminiumtriäthyl besteht.
- 20.) Verfahren nach Anspruch 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendeten Aluminiumalkylverbindung zu dem chelatbildenden Mittel und zu dem Wasser etwa 1:1:2 beträgt und daß die Menge der mit dem Reaktionsprodukt vermischten Aluminiumalkylverbindung dieselbe ist wie die Menge an Aluminiumalkylverbindung, die zur Bildung des Reaktionsproduktes verwendet wurde.

BAD ORIGINAL

909813/1409